

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331630

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 14/22		7308-4K		
C 0 1 B 7/24				
H 0 1 L 21/304	3 4 1 G	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-140797	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成4年(1992)6月1日	(72)発明者	中川 伸介 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(72)発明者	市丸 広志 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 三フッ化塩素ガスの除去方法

(57)【要約】

【目的】CVD装置、真空蒸着装置、スパッタリング装置において、炉壁、器壁、治具・配管等に付着したスケールを三フッ化塩素ガスでクリーニングした後、炉壁、器壁、治具・配管等に吸着した三フッ化塩素ガスを除去する。

【構成】三フッ化塩素ガスを吸着した容器内に1mmHg以上の分圧の水蒸気を含んだ空気またはガスを導入する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 容器内の三フッ化塩素ガスを除去するに際し、1 mmHg 以上の分圧の水蒸気を含んだ空気またはガスを用いることを特徴とする三フッ化塩素ガスの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は容器および配管内の三フッ化塩素ガスを効率よく置換除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および解決すべき問題点】半導体製造、超硬工具製造等の分野を中心に薄膜製造プロセスが普及し、CVD装置、真空蒸着装置、スパッタリング装置が多数稼働している。しかし、これら種々の装置においては基板に堆積すべき膜物質の一部が炉壁、反応器壁、治具等に付着してスケールとなり工程に支障を来すため定期的にこれらのスケールをクリーニングすることを必要としている。

【0003】従来、炉や反応器を解体して酸による湿式洗浄方法で対応していたスケールのクリーニングに対して、本発明者らは三フッ化塩素等のガスによっておこなう乾式クリーニング法を提案し（特開昭64-17857号）、これにより炉や反応器を解体することなくスケールの除去を行うことが可能となった。また、クリーニング剤、クリーニング生成物ともガス状であるためクリーニング作業が大幅に省力化されるところとなった。

【0004】該乾式クリーニングによって例えばアモルファスシリコン、多結晶シリコン、単結晶シリコン、シリコン窒化物等をクリーニングする場合、排ガス中には四フッ化珪素（ SiF_4 ）、フッ化水素（ HF ）、塩化水素（ HCl ）、一塩化フッ素（ ClF ）等が生成しさらに未反応の三フッ化塩素（ ClF_3 ）も含まれており、該排ガスはバッチ方式または連続方式で系外に排出して除害処理される。さらにクリーニング終了後は反応器・ガス配管内部の排ガスは完全に除去される必要がある。

【0005】クリーニング終了後の容器内部のガスを除去する方法としては、真空ポンプによる減圧と窒素あるいはヘリウム等の追出しガスの導入を交互に実施するのが一般的である。ところが該排ガス成分のうち特に未反応の三フッ化塩素についてはかかる方法によっては速やかに系内から除去することが困難である。三フッ化塩素が一般的な置換方法で除去されにくいのは、このガスが反応器や治具の表面に吸着され易く、また減圧によって容易に表面から脱着しないためである。三フッ化塩素が反応器器壁等に残留したままであると、特にクリーニング終了後、被クリーニング物を取り出す必要のある治具のオフラインクリーニングの場合などでは徐々に脱着してゆく三フッ化塩素が作業環境に放出されるので都合が

悪い。

【0006】このような脱着困難なガスを固体表面から追い出す方法としては該固体表面を加熱する方法が有効である。これは加熱により固体表面から吸着ガスの脱離を促進し、減圧や追出しガス流通などにより系外に排除するというものである。この方法は容器を加熱する手段を有しているCVD装置等では実際に適用されており有効な方法であるとはいうものの、もともとこうした加熱設備を備えていない場合については、別途ヒーターを付設しなければならないので経済的に不利であり、加熱によらない効率的な乾式クリーニングの残留排ガスの除去方法が望まれていた。

【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、乾式クリーニングの残留排ガスをクリーニングの終了した系内から効率的に除去する方法について鋭意検討した結果、残留ガスの除去のための加熱用ヒーター等特別な装置を用いることなく単に水蒸気をその分圧として1 mmHg以上含んだ空気またはガスを系内に流通させることによってその目的を達成することができることを見だし本発明に至った。

【0008】乾式クリーニングの終了した反応器内部にはその空間部に大部分のクリーニング排ガスが、そして反応器壁や治具の表面に一部のクリーニング排ガスが吸着した形で滞在しており、このうち空間部分に滞在するものは真空ポンプで排気することによってただちに排除できるが、吸着しているものについては特に三フッ化塩素が容易には排除できないことは前項に記した通りである。また、一般に実施される乾式クリーニングやガス置換は、通常常温付近で行われる。

【0009】通常ガス置換では、（減圧）→（窒素などの追い出しガスの導入）→（減圧）といったサイクルを繰り返して次第に残留ガスの濃度を低減してゆくという方法が一般的であるが、本発明者らは、三フッ化塩素の追い出しの効果の小さい窒素、ヘリウムに代えて空気をを用いたところ、窒素の場合よりも残留三フッ化塩素の濃度が著しく低減するという効果のあることを見出した。空気成分の何が三フッ化塩素の除去に有効であるかを確認するために、除湿処理した空気と除湿処理していない空気で行った結果を比較したところ、除湿処理したものは窒素、ヘリウムの場合と同様特段の効果が認められなかったのに対し、除湿処理しない空気では三フッ化塩素の排除効果があることが再現性よく認められた。このことから三フッ化塩素の排除には空気中の水蒸気が寄与していることが明らかになった。

【0010】次にベースガスの種類の三フッ化塩素の排除効果に対する影響を調べるために空気に代えて窒素に水蒸気を混合して実験したところ、水蒸気分圧が同じであればベースガスの種類にかかわらず空気の場合と同等の効果があることが確認された。このことはベースガ

3

スとして窒素以外にヘリウム、アルゴン、酸素等についても同様であったが、利用し得るベースガスはこれだけに限定されるものではない。また、ベースガスを2種類以上混合しても何ら差し支えない。

【0011】ガスクリーニング容器内に残留する三フッ化塩素を、水蒸気を含むガスによって常温で効率よく排除できるという本発明による方法は、非常に簡便で低コストの三フッ化塩素置換除去法を提供するものであるということが出来る。なぜならば追い出しガスのベースガスが窒素やヘリウム等に限定されるといった制約が通常ないため、排除ガスとしては一般的に空気を利用することが出来るからである。

【0012】追い出しガス中の水蒸気分圧条件については、1mmHg以下では実質的に三フッ化塩素の追い出し効果が得られないのでこれ以上の分圧が必要である。一方水蒸気分圧の上限はないというものの、加熱手段を備えていないクリーニング装置における通常の最高操作温度はせいぜい35℃程度であり、35℃における飽和水蒸気圧4.2mmHg以上の水蒸気分圧を保とうとするならば水の凝縮を防ぐために加熱保温が必要となってくるので設備コストの面から有利であるといえない。結局実用面から4.2mmHgが上限値であるといえる。空気の水蒸気圧は四季を通じあるいは種々の天候条件においても1~4.2mmHgの範囲にあるので追い出しガスとしての空気は、脱湿あるいは過湿といった前処理を施すことなく有姿のまま利用することができるので最も好ましい。

【0013】水蒸気が三フッ化塩素 (b. p. =11.7℃) の排除に作用する機構は明確ではないが、ひとつには三フッ化塩素が水蒸気によって加水分解を受けて生成した塩化水素 (b. p. =-85.0℃)、一塩化フッ素 (b. p. =-101℃) 等の蒸気圧の高い成分は揮発して追い出しガスと共に系外に排出されたものと考えられる。ただし、加水分解に伴って生成する成分には、二酸化塩素 (b. p. =11℃)、フッ化水素 (b. p. =19.5℃) 等必ずしも三フッ化塩素と比べて蒸気圧の低いものも存在すると考えられるため、これらの成分は三フッ化塩素よりも器壁や被クリーニング物の材質表面に対する吸着力が弱いといった理由で追い出しガス側に移動し易いためではないかと推定される。

【0014】また系内への空気またはガスの流通方法は上記のように(減圧)→(空気導入)→(減圧)というバッチ式でもよく、または(減圧)→(空気連続流通)という連続方式でも構わない。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。

比較例1

アモルファスシリコンの膜が付着したステンレス (SUS304) 製のCVD治具を乾式クリーニング用反応器 (SUS304製 φ800mm×H700mm) にセットし、反応器内の空気を窒素で置換した後に10% (体積比、以下同様) 三フッ化塩素 (窒素で希釈) を10L/minの割合で導入して600torr、常温で30分ほどクリーニングを行った。

4

【0016】アモルファスシリコンの膜がクリーニングされたことを目視で確認してクリーニングガスの導入を停止した。直ちに真空ポンプで残ガスを0.1torrまで引き、次いで窒素ガス (水蒸気分圧1.4×10⁻²mmHg以下) を600torrまで張り込んだ。再び真空ポンプで0.1torrまで引く、というように窒素ガスによる置換を5回行った。その後真空ポンプで0.1torrまで引き、最後に空気 (22℃、相対湿度68%、水蒸気分圧13mmHg) を大気圧まで張り込んだ。最後に張り込んだ空気は装置の開放に伴って外部に拡散してくるのでその中の三フッ化塩素の濃度が問題になるがこの値は42ppmであった。

【0017】三フッ化塩素の濃度は被測定ガスを希アンモニア水に吸収させ、その吸収液の塩素とフッ素を分析して三フッ化塩素量に換算するという方法で求めた。以下の比較例、実施例も同様の方法で求めた。

【0018】比較例2
窒素ガスによる置換が10回である以外は比較例1と同様の操作を行い、最後に張り込んだ空気中の三フッ化塩素の濃度を測定すると33ppmであり、窒素による置換回数5回と10回とでは大きな差はなかった。

【0019】比較例3
窒素ガスをヘリウムガス (水蒸気分圧1.2×10⁻³mmHg以下) に代えた以外は比較例1と同様の操作を行い、最後に張り込んだ空気中の三フッ化塩素の濃度を測定すると50ppmであり、窒素ガスとヘリウムガスとでは大きな差はなかった。

【0020】実施例1
乾式クリーニングまでは比較例1と同様の操作を行い、クリーニング終了後クリーニングガスの導入を停止した。直ちに真空ポンプで残ガスを0.1torrまで引き、次いで空気 (22℃、相対湿度68%、水蒸気分圧13mmHg) を600torrまで張り込んだ。再び真空ポンプで0.1torrまで引く、というように空気による置換を5回行った。その後真空ポンプで0.1torrまで引き、最後に空気を大気圧まで張り込んだ。最後に張り込んだ空気中の三フッ化塩素の濃度を測定すると0.3ppmであった。

【0021】実施例2
乾式クリーニングまでは比較例1と同様の操作を行い、クリーニング終了後クリーニングガスの導入を停止した。直ちに真空ポンプで残ガスを0.1torrまで引き、次いで空気 (22℃、相対湿度68%、水蒸気分圧13mmHg) を大気圧まで張り込み、引き続き空気を500L/minで大気圧にて反応器内に通気した。3

5

0分後空気の通気を止めて反応器内の空気中の三フッ化塩素の濃度を測定すると0.08ppmであった。

【0022】実施例3

乾式クリーニングまでは比較例1と同様の操作を行い、クリーニング終了後クリーニングガスの導入を停止した。直ちに真空ポンプで残ガスを0.1torrまで引き、次いで20℃、水蒸気分圧1.6mmHgまで除湿した空気を大気圧まで張り込み、引き続きこの空気を500L/minで大気圧にて反応器内に通気した。30分後空気の通気を止めて反応器内の空気中の三フッ化塩素の濃度を測定すると6.2ppmであった。

【0023】実施例4

乾式クリーニングまでは比較例1と同様の操作を行い、クリーニング終了後クリーニングガスの導入を停止した。直ちに真空ポンプで残ガスを0.1torrまで引き、次いで窒素と水蒸気の混合ガス(24℃、水蒸気分圧1.3mmHg)を600torrまで張り込んだ。再び真空ポンプで0.1torrまで引く、というように該混合ガスによる置換を5回行った。その後真空ポンプ

6

で0.1torrまで引き、最後に空気(22℃、相対湿度68%、水蒸気分圧1.3mmHg)を大気圧まで張り込んだ。最後に張り込んだ空気中の三フッ化塩素の濃度を測定すると0.3ppmであった。

【0024】実施例5

乾式クリーニングまでは比較例1と同様の操作を行い、クリーニング終了後クリーニングガスの導入を停止した。直ちに真空ポンプで残ガスを0.1torrまで引き、次いで窒素と水蒸気の混合ガス(24℃、水蒸気分圧1.3mmHg)を大気圧まで張り込み、引き続き該混合ガスを500L/minで大気圧にて反応器内に通気した。30分後空気の通気を止めて反応器内の空気中の三フッ化塩素の濃度を測定すると0.1ppmであった。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、三フッ化塩素で乾式クリーニングした後の残留ガスを効率的かつ経済的に除去が可能となり、作業環境の大幅な改善ができる。